专家讲座

锂离子电池基础科学问题（XI）——锂空气电池与锂硫电池

彭佳悦，刘亚利，黄 杰，李 泓
（中国科学院物理研究所，北京 100190）

摘 要：提高能量密度是可充放锂电池研发最重要的目标。近年来，锂硫电池与锂空气电池由于具有高的理论能量密度而受到广泛关注，这两种电池仍然面临较多的科学与技术问题，处于电池开发早期研究阶段。在本文中，重点介绍了锂空气电池的基本工作原理、基本结构组成、所面临的问题和两种特殊体系的锂空气电池，同时简要介绍了锂硫电池。

关键词：可充放金属锂电池；锂空气电池；锂硫电池
doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.05.012
中图分类号：O 646.21 **文献标志码**：A **文章编号**：2095-4239（2014）05-526-18

Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries（XI）—Lithium air and lithium sulfur batteries

PENG Jiayue，LIU Yali，HUANG Jie，LI Hong
（Institute of Physics，Chinese Academy of Sciences，Beijing 100190，China）

Abstract: In recent years, rechargeable nonaqueous lithium air battery has attracted wide attention due to its very high theoretical energy density. However, it is at early stage of research because there are still many challenges for developing lithium air battery. In this paper, the concept, structures, challenges of lithium air battery and two special types of lithium air batteries are briefly summarized. In addition, the lithium sulfur battery which also belongs to rechargeable lithium metal battery and has high energy density was introduced.

Key words: rechargeable lithium metal batteries; lithium air battery; lithium sulfur battery

可持续能源发展是当今人类密切关注和迫切需要解决的问题，而此时经济的发展伴随着更高的市场需求，对更高能量密度电池体系的研究成为了当今的热潮。早在20世纪60年代，金属锂电池就开始作为一次电池被报道[1-2]，由于金属Li具有较小的密度和最低的氧化还原电位[3]，一次锂电池具有比普通电池更高的能量密度和容量。但是可充放金属锂电池却存在着很大的安全隐患[4-5]，循环过程中由于不均匀的电流密度，金属Li表面会生成锂枝晶，继而刺穿隔膜造成电池短路，粉化后的锂也更容易燃烧，导致可充放金属锂电池存在显著的安全隐患。

随后石墨替代金属Li成为可充放锂电池负极，1990年Sony公司成功将以石墨为负极的可充放锂离子电池商业化[6]，宣告了锂离子电池新时代的到来。然而随着对日常消费电子产品、电动汽车和储备电源等领域的更高需求，迫切需要寻找能量密度更高的电池体系，特别是能超越锂离子电池的体系，可充放的金属锂电池再一次回到人们的视线中。

在所有的锂电池体系中，锂空气电池和锂硫电池由于具有较高的理论能量密度而成为研究的热点，本文将重点讨论这两种可充放电的电池体系。

1 锂空气电池

1.1 锂空气电池基本工作原理

二次锂空气电池由金属Li或Li合金作为负极，

收稿日期：2014-08-13；**修改稿日期**：2014-08-15。
基金项目：北京市科委项目（Z131110003400000），国家重点基础研究发展计划（973）（2012CB932900）及国家自然科学基金杰出青年基金（51325206）项目。
第一作者：彭佳悦（1990—），女，硕士研究生，研究方向为锂空气电池，E-mail：jiayue_peng@sina.com；**通讯联系人**：李泓，研究员，研究方向为固态离子学与锂电池材料，E-mail：hli@iphy.ac.cn。

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

含可溶性锂盐的导电介质作为电解质，空气作为正极，其工作原理如图 1 所示[7]。在放电过程中，Li^+ 经过电解质从锂负极迁移至空气正极，电子从外电路迁移至空气电极，氧气得到电子后与锂离子反应生成 Li_2O_2 或 LiOH，同时向外电路提供电能；在充电过程中，正极的 Li_2O_2 或 LiOH 分解，产生的 Li^+ 回到负极被还原成单质 Li，同时向空气中释放出氧气。

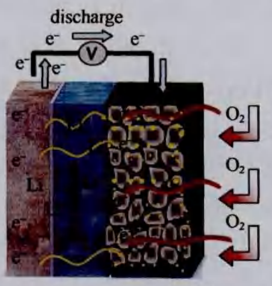


图 1　锂空气电池工作示意图[7]

Fig.1　Schematic operation proposed for the rechargeable aprotic Li-air battery[7]

锂空气电池电解质可以是非水有机体系、水系、固体电解质体系，还可以是这 3 种电解质体系的混合。根据电解质体系的不同，目前已经研制的可充放锂空气电池可以分为如下 4 种：①非水有机锂空气电池，1996 年由 Abraham 等[8]首次提出，电解质主要是非水有机液体电解质，在该体系中，放电产物主要是 Li_2O_2[9-10]，产物不溶于电解质，容易堆积，从而限制了锂空气电池的能量密度，该体系是最有希望获得应用也是被研究得最为广泛的体系；②水系锂空气电池，2007 年由 Visco 等[11]提出，电解质是水系，放电产物主要是 LiOH[12]，产物可溶于电解质，不存在所谓的正极限制，但是负极锂的保护是个问题，研发出离子导电性好且不与金属 Li 反应，与水接触保持稳定的固体电解质保护膜是技术的关键，目前尚未取得实质性进展；③全固态锂空气电池，首先由 Kumar 等[13]在 2010 年开始研究。采用固体电解质，安全性较高，高温性能好，但是电解质与正负极材料的接触电阻较大，需要加入缓冲层减小接触电阻，但一定程度上影响电池的能量密度。作为全固态电池的空气电极还需要解决电极结构的设计，从而能容纳产物，同时保持较好的电子接触；④混合体系锂空气电池，2007 年由 Polyplus 公司[11]提出，并由 Zhou 等[14]进一步发展，电解质由非水有机液体电解质和水系电解质共同组成，正极表面是水系电解质，增大产物 LiOH 的溶解度，负极表面是非水有机液体电解质，避免水分等与金属 Li 的反应，中间由 Li^+ 导电的疏水膜或固体电解质隔开，这种体系能够在一定程度上避免单独电解质体系的问题，但是能够长期稳定工作的电解质尚未研发成功；此外其结构复杂，界面电阻较大，因此尚有许多科学问题需要进一步研究。不同电池体系的结构示意图如图 2 所示[7]。每种体系都有其优势和局限性，其发展取决于基础科学研究、关键材料、电池设计的进步，究竟哪种体系能够获得最终应用目前仍不能确定。

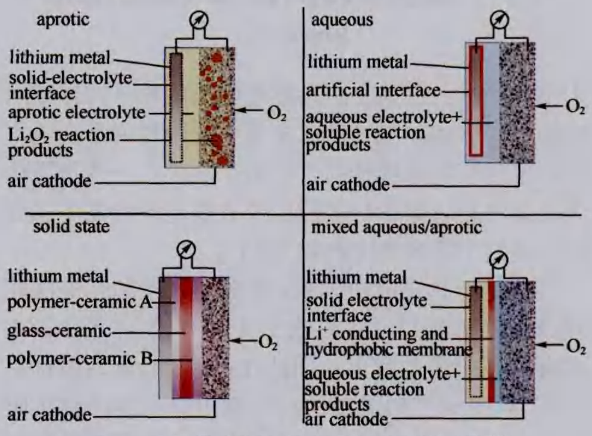


图 2　不同锂空气电池体系的结构示意图[7]

Fig.2　Four different architectures of Li-air batteries[7]

以非水有机体系锂空气电池为例，其在正极的反应过程如下所示

放电过程：$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$；$O_2^- + Li^+ \longrightarrow LiO_2$；

$$2LiO_2 \longrightarrow Li_2O_2 + O_2 \tag{1}$$

充电过程：

$$Li_2O_2 \longrightarrow 2Li^+ + 2e^- + O_2 \tag{2}$$

该过程是 Bruce 等[15]和 McCloskey 等[16]经过表面增强拉曼光谱（SERS）、微分电化学质谱（DEMS）和同位素标记等测试手段推断得到的结论。虽然更细致的反应机理尚不是很清楚，但是用上述反应过程可以解释锂空电池中的一些问题。有些文献报道当放电电压低于 2.0 V 时，放电产物会有 Li_2O 的生成，但是 Li_2O 非常稳定，在充电过程中分解非常困难[17]。一般锂空气电池的放电电位高于 2.0 V，放电产物主要是 Li_2O_2。

锂空气电池的典型充放电曲线如图 3 所示，可以看出放电过程基本是一个 2.7 V 左右的平台，而充电阶段表现为 2 段或者 3 段斜坡。Shao-Horn 等[18]提出 3 段斜坡对应着 3 种不同的反应路径：在充电初期过电势很小的阶段，表面的 Li_2O_2 自发发生 Li^+ 的脱出，变为 $Li_{2-x}O_2$，这个阶段不受电流密度

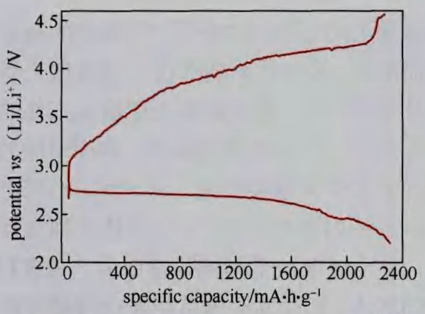


图 3 典型的 Li/O_2 电池充放电曲线[140]

Fig.3 Charge-discharge curve for a aprotic Li/O_2 battery[140]

大小的影响；在第二阶段随着电压的推升，体相的 Li_2O_2 发生分解产生氧气；在第三阶段也就是充电末期，电压依然继续升高，在这个阶段，一些报道认为是碳材料表面参与了反应或者是电解液发生了分解，而这个阶段的主产物为 CO_2。

相比于其它电池体系，锂空气电池具有最高的理论能量密度[7-8,19]（仅次于 Li/F 电池体系，而 F 有毒并且实验难度大，因此 Li/F 电池体系很难实现）。从图 4[20]和图 5[21]可以看出，如果产物按照 Li_2O 计算，锂空气电池是目前电池体系中质量能量密度最高的体系。相对于 Mg/O_2 和 Al/O_2 电池，

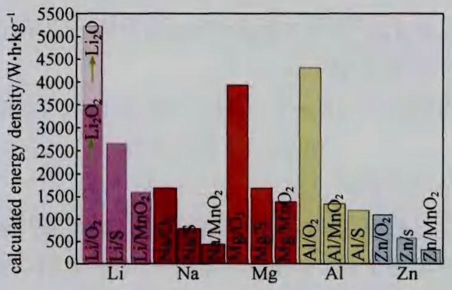


图 4 不同电池体系的能量密度图

Fig.4 The energy densities for different battery systems

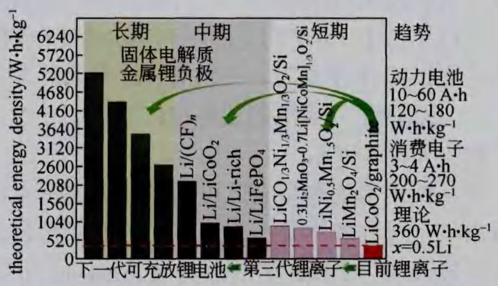


图 5 不同锂电池体系能量密度图及发展趋势预测

Fig.5 The energy densities for different battery systems and the trends for development

Li/O_2 电池更容易实现可充放，极化较低。因此，从发展高能量密度可充放电池角度来说，Li/O_2 电池可能具有最高的能量密度。对于非水有机体系锂空气电池来说，根据金属 Li 的质量计算，它的能量密度能够达到 11.238 kW·h/kg[19]，如果把氧气的质量也算进去，它的能量密度能达到 3.608 kW·h/kg。如果将它应用于电动汽车中，考虑到实际能量密度与理论能量密度的比例，其能量密度有望达到 800~1000 W·h/kg[22]，理论上可以使电动汽车的续航里程（一次充电）超过 800 km，而现在的锂离子电池电芯能量密度为 100~265 W·h/kg[7]。采用高容量的正极和负极材料，能量密度预计还可以进一步提高到 250~350 W·h/kg[23]，但可能还是明显低于锂空气电池。因此，二次锂空气电池的研究引起了大家的广泛关注。根据 web of science 的统计，最近 20 年，以“lithium air battery or Li-air battery or lithium oxygen battery or Li/O_2 battery”为关键词的文章数量呈指数上升趋势，2013 年已经超过 1500 篇，呈现高速增长的趋势，如图 6 所示。

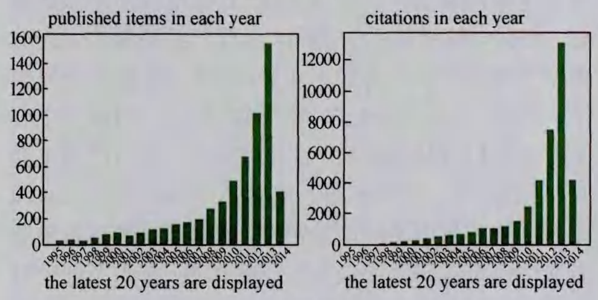


图 6 锂空气电池近 20 年发表文章和引用情况

Fig.6 The published articles and citations of Li-air battery in recent 20 years

1.2 锂空气电池组成

锂空气电池电芯主体部分主要由金属 Li 或锂合金负极、空气正极和电解质 3 部分组成。其中空气正极可以包含活性材料、集流体、黏结剂和催化剂等，电解质主要包括液体电解质和隔膜，也可以是聚合物电解质或者是固体电解质。除此之外，锂空气电池系统如果需要直接使用空气，可能还需要防水透气膜、负极保护层、封装材料、气泵和过滤膜等。本论文中以非水有机体系锂空气电池电芯为例，简要介绍锂空气电池各个组成部分。

1.2.1 电解液

与锂离子电池一样，锂空气电池电解液的主要作

用也是锂离子传输的媒介。因此，它除了满足锂离子电池电解质的基本性质（高的电导率和锂离子迁移数，低的黏度，高的化学和电化学稳定性）外，还需要满足如下要求：①对锂空气电池中间产物 O_2^- 比较稳定；②蒸汽压较低，在使用过程中不易挥发；③氧气在其中具有一定的溶解度和扩散速度。非水有机液体电解质首先采用的是锂离子电池中常用的碳酸酯体系，然后发展出了更稳定的醚类电解质体系。此外，一些新型的电解液体系也被发现在锂空电池中比较稳定。

（1）碳酸酯类　锂空气电池早期的电解液都是基于锂离子电池中常用的碳酸酯体系，其中丙烯碳酸酯（PC）由于具有宽的电化学窗口、低的挥发性和宽的液程[24]，被研究得最为广泛。尽管 Aurbach 等[25-26]很早就发现 PC 体系不稳定，但是并没有引起人们足够的重视。直到 2010 年，Mizuno 等[27]用直接的证据指出 PC 体系中放电产物是 Li_2CO_3 和其它的烷基碳酸盐而不是人们希望看到的 Li_2O_2，碳酸酯体系电解质在氧化还原过程中的不稳定性才被人们重视[28-34]。Bruce 等[32]通过对放电产物进行红外光谱、质谱、表面增强拉曼光谱和核磁共振谱等研究发现，在烷基碳酸酯电解液中，锂空气电池的主要放电产物是甲酸锂、乙酸锂和碳酸锂，红外光谱观察不到 Li_2O_2 的存在。在充电过程中，这些产物能够被分解，释放出 CO_2 气体[31]。因此在碳酸酯体系锂空气电池中，其反应主要是电解液不断地不可逆氧化分解。关于碳酸酯电解液分解的原因，Bryantsev 等[34]通过第一性原理计算认为是活泼的中间产物 O_2^- 导致的。

这些研究使锂空气电池的反应机制更加清晰，为寻找稳定的电解液指出了方向。

（2）醚类　认识到了碳酸酯体系的不稳定性，众多研究者开始通过实验[35-38]和计算[39-42]寻找在 O_2^- 存在下更稳定的电解质体系。其中醚类电解质引起了大家的关注，乙二醇二甲醚（DME）和四乙二醇二甲醚（TEGDME）是两种比较稳定的体系，并且具有较高的氧化稳定性、不可燃性和高的热稳定性。研究发现，使用醚类电解质时，锂空气电池的放电产物主要是 Li_2O_2[43]。但是经过进一步的研究，McCloskey 等[44]发现 DME 也不稳定，它会与放电产物 Li_2O_2 发生反应生成羧化锂和 LiOH 等产物[40]，并且 DME 具有很高的挥发性[45]，不能长时间循环。而长链的 TEGDME 不仅跟 DME 一样在 O_2^- 存在下具有较高的稳定性[46]，而且不易挥发，放电产物主要是 Li_2O_2[47]。近些年在锂空气电池中取得了广泛的应用[48-51]。但是 Bruce 等[52]发现随着循环的进行，放电产物中 Li_2O_2 的比例越来越低，证明醚类电解液并不适合作为锂空气电池的电解液。

在研究 TEGDME 的过程中，Jung 等[47,53]发现锂盐的选择也是非常重要的，三氟甲基磺酸锂（$LiCF_3SO_3$）比 $LiPF_6$ 具有更好的性能。

（3）其它体系电解液　除了上述两种电解液体系之外，锂空气电池电解液的研究还包括乙腈（ACN）[35,44,54]、二甲基亚砜（DMSO）[55-57]、二甲基甲酰胺（DMA）[58]、苯甲醚[59]和离子液体[60]等体系，其中效果最好的是 DMSO 体系。彭章泉等[61]报道了一个非常稳定的锂空气电池，使用 $LiClO_4$/DMSO 作为电解液，多孔金作为正极。该电池具有非常好的循环性能和容量保持率，通过 FTIR、Raman、NMR 和 DEMS 等测试手段确定放电产物是 Li_2O_2，该产物在充电过程中能够可逆完全分解。但是 DMSO 与负极锂片兼容性较差，需要对锂片进行保护。乙腈虽然具有非常好的抗氧化稳定性[35,44,54]，但是其挥发性较高且毒性较大，限制了它的实际应用。

在锂离子电池中混合溶剂乙烯碳酸酯（EC）和二甲基碳酸酯（DMC）表现出较好的性能，所以在锂空气电池中研究者也希望通过混合溶剂的使用取得理想的效果。关于混合溶剂的报道首先是由 Scrosati 等[62]提出的，他们使用 TEGDME 和 *N*-甲基-(*n*-丁基)吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺锂($PYR_{14}TFSI$)的混合物作为溶剂，LiTFSI 作为锂盐，发现相比于 TEGDME 体系电导率提高了 4 倍，电解液氧化电位接近 4.8 V *vs*. Li^+/Li，电池充电电位降低了 0.5 V。

此外，聚合物电解质和全固态电解质由于具有较高的安全性、能够保护锂电极并抑制锂枝晶，也被应用于锂空气电池中，虽然其电解质电导率、接触电阻等问题需要显著改善，但这也是重要的研究方向。

（4）电解液添加剂　添加剂的特点是用量少但是能显著改善电解液某一方面的性能。商品锂离子电池一般包含 10 种以上的添加剂，它们的作用一般为提高电解液的电导率、提高电池的循环效率、增大电池的可逆容量、改善电极的成膜性能等。与锂离子电池不同，有关锂空气电池电解液添加剂的研究目前还比较少，其主要作用是增大电池的比容量和降低电池的充放电过电位等，下文将简单介绍。

由于锂空气电池放电产物 Li_2O_2 在电解液中溶

解度较差，随着放电过程的进行和产物的累积，正极孔被堵塞，致使放电过程无法继续进行。因此，Li_2O_2的累积限制了电池的比容量。中国科学院物理研究所的谢斌博士[63]首先发现硼基阴离子受体化合物三(五氟苯基)硼（TPFPB）能够促进 Li_2O_2 和 Li_2O 在有机溶剂中的溶解。Qu 等[64]发现 TPFPB 能够与 O_2^{2-}络合，提高 Li_2O_2 的溶解度，并能够降低 Li_2O_2的氧化电位，提高其氧化动力学。但是 Xu 等[65]经过实验验证，发现随着 TPFPB 浓度的增加，电解液的黏度增加电导率降低。因此，要很好地控制 TPFPB 的加入量，避免带来不利的影响。

锂空气电池充放电电位差较大，导致其能量效率较低（60%~80%），为了提高能量效率，降低充放电过电位是非常必要的。Bruce 等[66]发现四硫富瓦烯（TTF）可以作为一种氧化还原媒介，它的加入可以大幅降低锂空气电池充电过电位，并提高电池的倍率性能。在低的充电电位下 TTF 可以被氧化形成 TTF^+，然后 TTF^+氧化 Li_2O_2，又被还原为 TTF，TTF 的反复作用可以促进充电过程的进行。最近，Kang 等[67]发现一种效果更好的氧化还原媒介 LiI，它的作用机制与 TTF 一样，具有更低的氧化电位，能够显著降低充电过电位。

关于该类针对充电过程中能够促进 Li_2O_2 分解的氧化还原媒介（redox mediator）的选择，Kang 等[67]提出了 3 条标准：①氧化电势需要与 Li_2O_2 的电位相匹配，略高于 Li_2O_2 形成的平衡电位；②氧化还原介质被氧化后的产物可以有效地分解 Li_2O_2；③在电解液中稳定性高，不会带来其它的副反应。由于 LiI 及其氧化产物 I_2 的强烈腐蚀性，LiI 还不是理想的氧化还原介质。但之前积累的这些研究结果为理解锂空电池过电位的主要起因、降低分解正极反应物过电位提供了重要的思路。

1.2.2 空气正极

锂空气电池空气正极具有 4 个方面的作用：提供氧气扩散通道，使氧气能够顺利到达电极电解质界面；为锂空气电池放电反应提供场所，容纳放电产物；在锂空气电池充放电过程中起催化作用，提供反应活性位；影响反应产物的形貌。

空气正极的种类和结构对锂空气电池的比容量、功率密度和寿命有着重要的影响[68-70]，所以它的选择一定要考虑多方面的因素。锂空气电池正极材料需要满足如下一些基本性能：①具有良好的电子电导率和离子电导率；②具有合适的孔隙率，能够保证快速的氧气扩散，实验证明 2~50 nm 的孔尺寸有利于锂空气电池性能的发挥[71-72]；③具有较大的比表面积和孔隙率，能够容纳固态反应产物；④电化学和化学性能足够稳定，不与反应气或者电解液发生反应，也不参与电池反应；⑤较低的成本。

针对不同电解质类型，空气正极的设计有所不同，目前非水电解质锂空气电池常用的空气正极活性材料主要由多孔碳材料和催化剂两部分组成。

（1）多孔碳材料　多孔碳材料是目前研究最为广泛的空气正极材料，主要是因为它具有如下一系列优点：①电导率高，能够提供快速的电荷转移；②比表面积大，密度较小，使锂空气电池具有高的质量比能量；③孔隙率合适，能够提供较多的位置容纳放电产物；④由于缺陷位的存在能够在锂空气电池放电过程中催化氧气还原。目前常用的多孔碳材料主要有 Super P[47,51,53,73]和 Ketjen Black[74]两种，它们单独使用作为锂空气电池正极活性材料就能获得良好的性能。

除了上述两种碳材料之外，目前多孔正极的研究主要是由实验室合成的碳材料，包括中空的碳纤维[75]、直壁碳纳米管[76-77]和石墨烯基材料[68,78]等。其中中空碳纤维直接生长在多孔陶瓷衬底上，不含黏结剂，有利于观察正极表面产物的形貌。直壁碳纳米管具有高度有序的结构，不仅可以观察正极表面放电产物的形貌[79]，还可以用来原位观察放电产物的生长和分解过程[80]。石墨烯基材料比表面积特别大，具有特殊的孔结构，电导率高且具有一定的催化活性，所以用来作锂空气电池正极材料能够产生特别高的比容量。石墨烯基材料的研究主要包括功能石墨烯层状材料[68]和石墨烯氧化物[81]等。经过这些新型材料的研究发现，锂空气电池的容量、倍率性能、循环性能和放电产物 Li_2O_2 的形貌与正极活性材料的种类和结构密切相关。在中空碳纤维和直壁碳纳米管表面，放电产物主要是环形的盘状颗粒[79-80,82]，而在石墨烯表面产物主要是纳米岛状生长。

目前很多文献报道多孔碳材料在锂空气电池中是不稳定的[83]，在现有的电压范围内，会与放电产物 Li_2O_2 反应生成 Li_2CO_3，也会与电解液发生反应生成各种副产物，如 Li_2CO_3 和羧酸锂等。为了解决多孔碳的不稳定问题，很多种解决方法被报道：①控制锂空气电池的充电电压在 3.5 V 以下，这样碳材料是相对稳定的；②选用其它的正极材料，如疏水碳材料[83]、多孔金正极材料[61]、TiC 正极材料[84]、Pt/TiN[85]和 Ru/ITO[86]等，实验证明疏水碳材料相对

于亲水碳材料更稳定一些；③在碳材料表面包覆一层活性材料（如 RuO_2）[87]，避免碳与电解液以及放电产物的接触；④使用氮掺杂的碳材料[88-89]。这些方法虽然能够在一定程度上解决问题，但是由于锂空气电池目前面临的问题还很多，将充电电压降到 3.5 V 以下并不容易，还需要进一步协同解决。

（2）催化剂　关于锂空气电池催化剂的研究是从 1996 年 Armand 等[8]报道的酞菁钴开始的，后面陆续有新的催化剂被报道[90-91]。这些催化剂大部分都是早期基于碳酸酯体系电解质，主要包括过渡金属氧化物、贵金属和非贵金属等几种，以下简单介绍这 3 类催化剂。

① 过渡金属氧化物催化剂　过渡金属氧化物催化剂由于价格较低，催化性能较好，在有机碳酸酯体系作为电解液的时候引起了广泛关注。Bruce 等[92]先是发现了 Co_3O_4 具有较好的催化性能，能够促使锂空气电池获得较高的比容量和容量保持率，又能降低过电位。后来经过研究发现相比于其它过渡金属氧化物，α-MnO_2 由于具有较高的比表面积，在提高比容量和降低充电过电位方面具有最好的催化效果[93-94]，如图 7 所示。

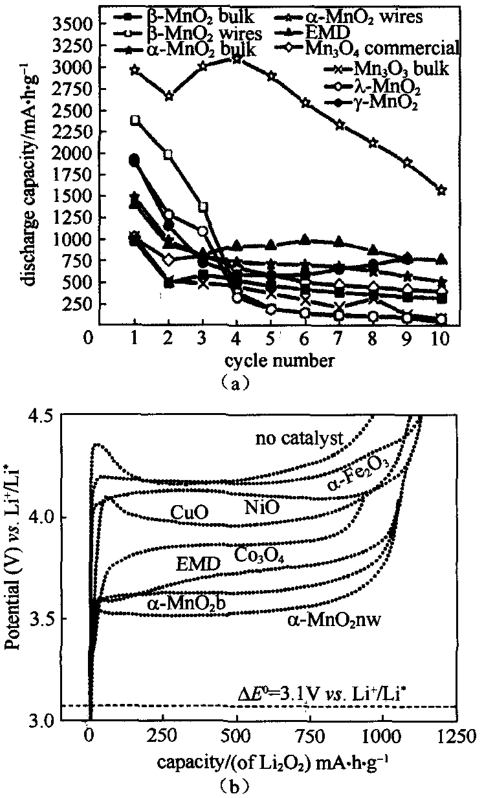


图 7　不同过渡金属氧化物催化效果图[92]

Fig.7　Catalytic effects of different transition metal oxides[92]

Ogumi 等[95-98]发现钙钛矿型金属氧化物材料也具有氧还原催化性能。此外，经过近几年的研究，过渡金属硫化物、碳化物、氮化物、氧氮化物和碳氮化物也被发现在锂空气电池中具有较高的催化活性[99-102]。

② 贵金属催化剂　目前研究的贵金属催化剂主要包括 Pt、Au、Ru 和 Pd 等，它们具有更优越的催化性能，如图 8 所示。Shao-Horn 等[103]发现 Pt 的使用可以降低锂空气电池充电过电位，而 Au 能够降低放电过电位。使用 Pt-Au 纳米复合颗粒能够同时降低充电过电位和放电过电位[104]，大大提高锂空气电池的能量效率。Zhou 等[105]通过研究发现，

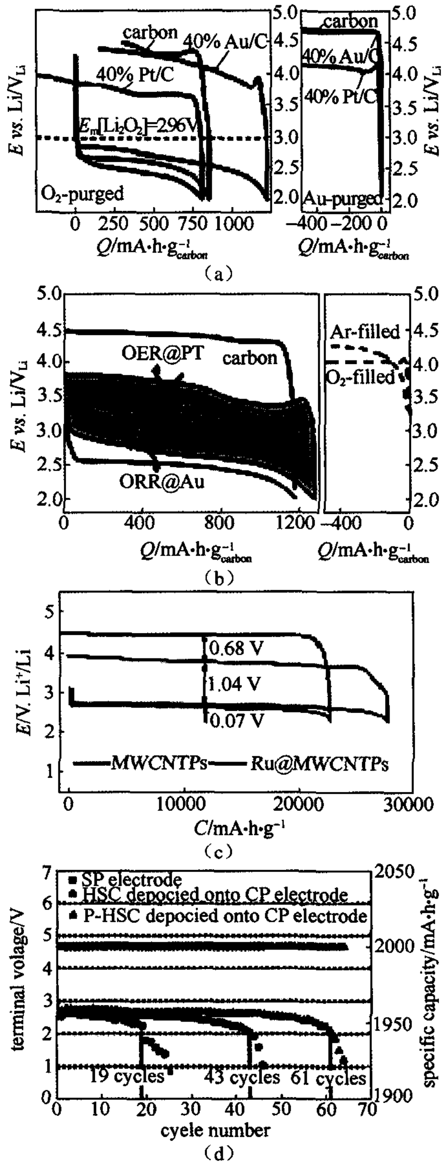


图 8　不同贵金属催化剂催化效果[103-106]

Fig.8　Catalytic effects of different noble metals[103-106]

直壁碳纳米管（MWCNT）负载 Ru 能够作为二元功能催化剂，明显降低锂空气电池的充放电过电位，提高其循环性能。最近，Zhang 等[106]研究了 Pd 修饰的中空碳球在锂空气电池中的催化性能，该电池使用比较稳定的 $LiCF_3SO_3$-TEGDME 电解液，发现 Pd 的修饰能够降低电解液的分解，提高倍率性能、电池比容量和寿命，其主要原因是 Pd 的修饰能够改善产物的形貌，使产物从圆盘状变为薄片状。

③ 非贵金属催化剂　非贵金属催化剂目前研究较少，主要是由于其催化性能没有其它催化剂明显，但是该类催化剂价格较低，也引起了一些关注。目前非贵金属催化剂的研究主要是 Ren 等[107]报道的 CuFe 合金催化剂，催化效果，如图 9 所示。所用正极分别为（1）K-carbon 和（2）CuFe 催化的 K-carbon[107]。该催化剂能够在一定程度上降低锂空气电池的放电过电位并提高其能量密度，在大的放电电流下效果更明显。

虽然大量报道展示了锂空气电池催化剂的研究，但是在非水有机电解质锂空气电池中，由于产物是固体颗粒，催化剂能起多少作用，具体在哪些方面起作用，如何起作用，仍需要深入细致的研究。

随着电解液体系的发展，这些催化剂的性能需要重新评估。McCloskey 等[108]指出在碳酸酯体系锂空气电池中，由于放电产物不是 Li_2O_2，所以催化剂的作用是促进了电解液的分解。因此关于催化剂的研究需要在较稳定的电解液体系中重新开始。此外，如果今后不能解决高速透氧膜的问题，空气电极如果直接采用空气，需要解决其它产物的电化学或化学分解问题，如 LiOH、Li_2CO_3、Li_2O 等产物的分解，这或许需要结合电解质中的氧化还原介质及多功能催化剂技术。

（3）小结　目前，锂空气电池所使用的正极材料大部分是多孔碳材料，而对于是否需要催化剂目前还存在争议。首先是催化剂的催化机理目前尚不是很清楚；其次，随着放电反应的进行，催化剂有可能被产物完全覆盖，在放电反应后期可能难以继续起催化作用。但催化剂的存在也可能影响反应产物的形貌，这对于气体扩散和离子输运较为重要。空气电极催化剂的研究仍将是今后关注的重点。

1.2.3 负　极

由于金属 Li 的质量非常小且具有最低的氧化还原电位，所以它非常适合应用于锂空气电池以取

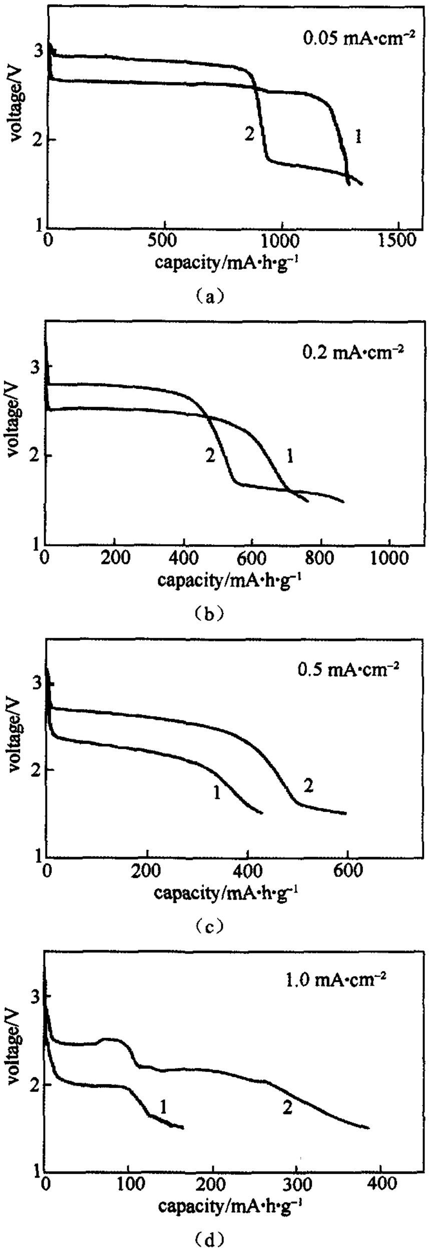


图 9　不同电流密度下锂空气电池的放电电压曲线

Fig. 9　Discharge curves for Li-air battery at different current densities, the cathode used are (1) K-carbon and (2) CuFe catalyted K-carbon, respectively

得较高的能量密度。一些锂合金材料如锂铝合金[109]和锂硅合金[110]等也取得了一些研究进展，但是其较大的体积形变限制了它们的应用。因此，目前的锂空气电池基本上是使用金属 Li 负极。

金属 Li 在锂空气电池中面临枝晶问题，该问题主要是由 Li 金属和电解质界面上不均匀的电流密度及浓度梯度造成的。金属 Li 在电解液中会形成一层 SEI 膜，SEI 膜的形成阻止了金属 Li 与电解液的

进一步反应[111]，但是 SEI 膜的各向异性及不均匀性容易引起 Li 表面的不均匀和 Li^+浓度的不同，从而造成 Li^+的不均匀沉积[112-113]。随着锂枝晶的生长，会造成隔膜的刺穿和电池的短路，带来安全隐患。为了提高 Li 负极的安全性，一些解决方法被提出：①在 Li 金属表面镀上一层均匀的高锂离子导电的保护层，Seeo 公司发现聚合物电解质具有缓解锂枝晶的作用[114]，他们使用聚苯乙烯作为骨架保持一定的机械稳定性，使用 PEO/锂盐混合物来提高离子电导率，这一思路在可充放 Li/聚合物电解质/$LiFePO_4$ 电池中已经得到验证；②使用高锂离子电导率的玻璃或陶瓷材料作为固体电解质，如 Visco 等[115]使用 LISICON 材料包裹金属 Li，从而防止锂枝晶的生长，但是该类材料容易与金属 Li 反应，需要在中间插入一层稳定的导电材料（如 Li_3N 或者 Li_3P），该材料具有良好的阻隔性能，但是易碎且增大电池内阻；③使用陶瓷和聚合物复合材料[13]作为锂空气电池电解质，该材料可以满足上述两种材料的优势，既具有较好的柔韧性，又具有较好的阻隔性能。

如果金属 Li 的保护技术能够开发成功，空气电极对于透氧膜的需求可以减少甚至免除，那么，在复杂环境中锂空电池金属 Li 的循环性、安全性也可以得到显著改善。

1.2.4　防水透气膜

目前的锂空气电池多数是在纯氧气中工作的，因为空气中的 H_2O、CO_2 和 N_2 等气体以及微细颗粒会引起副反应发生或电极钝化，对电池的性能产生影响。为了解决该问题，一种有效的方法便是使用氧气扩散膜[116]，该薄膜能够阻止其它气体的透过，而不影响氧气的扩散。基于氧离子和电子混合传导的透氧膜一般在高温下工作，室温下高性能的透气膜开发目前还面临很大的困难。

氧气扩散膜的设计主要基于两种机制，第一种是基于尺寸控制机制。从表 1 空气中不同气体的物理参数可以看出来，相比于氧气分子，水分子的尺寸非常小。因此，通过尺寸控制机制（如诺森扩散和 Pouseille 流动）来促使氧气分子优先通过多孔膜的想法是难以实现的。

第二种设计是基于溶解/扩散机制，使气体通过无孔的聚合物膜，该机制满足方程：$P=D\cdot S$，其中，P 是气体在聚合物膜中的透过系数，D 是扩散系数，S 是溶解系数。气体的扩散系数跟气体的动力学直径（d_k）成反比，因此，水分子具有比氧气更高的

表 1　空气中不同气体的物理参数

Table 1　The physical parameters of different gases in the air

gas	critical temperature，T_c /K	critical volume，V_c /cm^3·mol^{-1}	kinetic diameter，d_k /Å
O_2	154.6	73.5	3.46
N_2	126.2	89.3	3.64
H_2O	647	55.9	2.65
CO	134.5	90.1	3.76
CO_2	304.2	91.9	3.30

注：1Å=0.1 nm。

扩散系数。在聚合物中，气体的溶解系数与气体的可压缩性存在 Arrhenius 关系，从表 1 可以看出，水分子的可压缩性远远高于氧气分子，因此，其溶解度要高于氧气。综上所述，水分子在聚合物膜中的透过率要远远高于氧气分子。

然而，可以使用高度亲水的透水膜先除去混合气体中的水分[117]，剩余的气体再一一除去杂质气体即可作为锂空气电池的工作气体。

目前有一定效果的防水透气膜有张继光等[74,118-121]研究的聚甲基硅氧烷、聚酯薄膜和高密度聚乙烯膜等。

1.2.5　Li_2O_2 基本性质

目前，Li_2O_2 电子结构、输运性质和磁学性质对锂空气电池电化学性能（尤其是充电过电位）以及电解液稳定性的影响是一个非常重要的研究方向，对 Li_2O_2 性质的理解有利于我们阐明锂空气电池充放电机理。

对于 Li_xO_y 整比化合物来说，热力学上结构最稳定的化合物为 Li_2O 和 Li_2O_2[122]。通过理论预测，它们均为半导体或绝缘体[123-124]，具有比较宽的带隙，如 Li_2O_2 体材料的带隙约为 4.9 eV[125-127]。如此高的带隙很难解释锂空气电池的可逆性和 Li_2O_2 可逆地生成和分解，因为一般来说，在电池系统中，要求参与氧化还原的各个物种具有好的电子电导。后来，Hummelshoj 等[126,128]提出了一种金属性的理论，他们认为在 Li_2O_2 中引入空位能够降低其带隙，随着空位浓度的增加，带隙能降低至约 3.0 eV。在该带隙下，电子和电荷能够自由的移动，这在一定程度上能够解释前面的问题。该理论被实验所证实，实验上观察到的 Li/O_2 电池放电产物 Li_2O_2 多为纳米颗粒[75,127]，表面存在空位和缺陷。最近，Lau 等[129]通过 DFT 计算认为 Li_2O_2 表面存在类似超氧结构，该结构能够促进 Li_2O_2 的可逆分解，提高 Li_2O_2 表面的电子电导和引起电解液的表面反应，从而降低锂空

气电池充电过电位、提高能量效率。Lu 等[130]和 Yang 等[131]通过实验结果进一步证实了超氧结构的存在。

产物 Li_2O_2 的形貌受多种因素的影响，首先与放电电流密度的大小有关。在电流密度较大的时候，Li_2O_2 产物的形貌趋向于在碳材料表面形成一层薄膜状；而在电流密度较小的时候，Li_2O_2 会由于表面导电的原因造成产物边缘与中间部分电子分布不同，最终产物形貌成环形的柿饼状。然而近期的文献报道发现柿饼状的产物出现不仅仅是电流密度大小的原因，还有电解液中含有水的原因。柿饼状形貌的产物出现的根本原因在于 Li_2O_2 与水发生反应，使得在形成 Li_2O_2 的过程中出现了分解的现象，尤其是当水含量较高的时候，可以发现产物是一层一层长成柿饼状的。再结合早期小电流密度的理论，就可以解释这种柿饼状 Li_2O_2 的产生原因。另外的一些工作[132]报道了锂空气电池如果在含一定湿度的氧气中工作，在一定的水含量下，放电容量得到明显的增长，这也可以解释为 Li_2O_2 与水进一步发生反应形成 LiOH，使得放电继续进行，容量得到大大的提升。此外，Li_2O_2 的形貌还受催化剂的影响，Zhang 等[81]发现在使用 Pd 修饰的情况下，产物更容易形成柿饼状。

1.3 锂空气电池中的科学问题

尽管锂空气电池具有非常高的理论能量密度，但是它所面临的诸多科学问题还没有搞清楚，以下简单小结这些问题。

1.3.1 负 极

（1）锂负极所面临的最主要的问题在前面 1.2.3 节已经简单介绍，主要是枝晶生长与电极粉化的问题，该问题会导致循环效率的降低和电池安全性变差。

（2）空气中水分和二氧化碳等杂质气体与金属 Li 的反应，导致金属 Li 表面生成 LiOH 和 Li_2CO_3 等副产物。这些副产物可能会导致锂枝晶的形成，从而影响锂空气电池中金属 Li 的循环性。

针对金属 Li 负极存在的问题，目前常用的解决方法是使用锂合金材料、表面采用聚合物与无机固体电解质（如 LATP 等）或者其复合物进行保护、多孔电极等。电池中如果使用聚合物电解质或无机陶瓷电解质，锂枝晶的问题将有可能被解决。

1.3.2 电解液

（1）对于锂空气电池来说，很难寻找一种稳定的电解质体系。锂空气电池中间产物 O_2^- 是一种非常活泼的物质，它会与电解质体系中的有机溶剂或锂盐反应，造成电解质的不可逆分解。

（2）目前的电解液主要使用有机溶剂，多数有机溶剂在工作温度范围内存在挥发问题，致使相应的锂空气电池无法处于开放状态。因此在目前的锂空气电池研究中分为密闭锂空气电池和开放锂空气电池。

目前新开发的 TEGDME、DMSO、PP13TFSI 和 LAGP 等体系虽然稳定性更高，但是也不能从根本上解决上述问题。

1.3.3 空气正极

（1）从前面的论述可知，防水透气膜的开发是一个非常大的挑战。根据报道，目前能较好解决防水透气问题的正极材料当属 Zhou 等[133-134]研发的交联网络凝胶复合正极，它是由单壁碳纳米管和离子液体复合而成，离子液体的疏水性致使水分子很难通过正极进入电池内部，从而使电池可以在空气中工作。

（2）充放电机理，在不同的电解液、倍率、温度、催化剂、电极、气氛下，锂空电池的放电产物和充电产物的种类、形貌、结构都可能存在差异，导致充放电反应路径有可能不对称。由于碳电极、催化剂也可能参与电极反应，导致具体体系的反应机理的确定存在较大的困难，需要结合多种原位与非原位表征手段研究。此外，多电子转移过程目前还不是很清楚。上述问题正在广泛地开展。

（3）热力学与动力学特性。热力学包括反应过程中的开路电压、吸放热、熵变、反应路径中的始态、终态、亚稳态的中间产物的自由能等；动力学特性包括极化规律、极化起因、输运与反应动力学参数、暂态反应机理、电催化机理等。这些尚未获得系统的研究。

在多数锂空气电池中，充电过程和放电过程存在比较大的电位差，导致目前锂空气电池的能量损失大于 30%[18]。该电位差可能是由动力学和热力学两种因素引起的，其中热力学电位差可以由反应路径不一致引起。如 1.2.2 节（2）中所述，催化剂的使用能够在一定程度上降低过电位，但是作用机理尚不清楚，且在非碳酸酯体系作用不明显，有待进一步考证。目前 TTF 和 LiI 添加剂的使用能够在一定程度上缓解该问题。动力学引起的过电位可通过改进空气正极结构（如孔隙率）来改善。

目前锂空气电池倍率性能较差，很难使用大电

流充放电，这主要是放电产物导电性差引起的。控制放电产物的形貌和空气正极的结构有利于提高锂空气电池的倍率性能。

（4）副产物。随着循环的进行，锂空气电池容量衰减比较严重。该问题是由放电产物的累积、电解液的分解和电池中各种副反应引起的，将会随着其它问题的解决而有所改善。在碳酸酯、醚类以及空气中有 CO_2 时，反应产物中包括 Li_2CO_3 等副产物。副产物对 Li/O_2 电池及锂空气电池的动力学特性、可逆性、反应机理的影响很大，也是目前研究的重点。

综上所述，锂空气电池的研究还处于初级阶段，在其应用之前还有很多问题需要解决（图 10），这需要该领域研究工作者进一步付出长期耐心的努力。

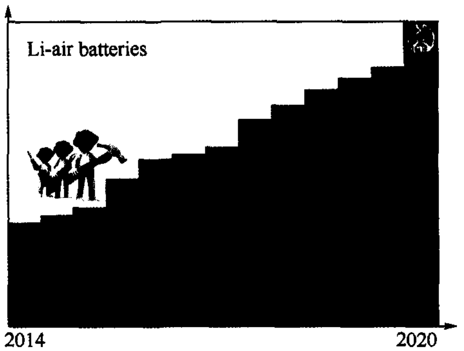


图 10　锂空气电池需要解决的科学问题

Fig.10　Scitific problems need to be solved for Li-air batteries

1.4　其它锂空气电池体系

空气中除了氧气以外还包含很多其它气体，这些气体中有一部分如 CO_2 和 H_2O 等也可以作为锂空气电池的正极反应气体，下面简要介绍 Li/CO_2 电池和 Li/H_2O 电池。

1.4.1　Li/CO_2 电池

从前面的论述可知，CO_2 的存在会对锂空气电池的性能产生影响，但是电池如果要在空气中工作，CO_2 的影响是很难避免的。所以人们希望能够通过一定的方法解决 CO_2 存在所带来的问题。据报道，如果反应气体中含有 CO_2，那么锂空气电池放电产物中将会有 Li_2CO_3 生成[135-136]。相比于锂空气电池正常放电产物 Li_2O_2 来说，Li_2CO_3 的分解是非常困难的，在 DME 体系电解质中它的分解电位高达 4.8 V[136-138]，这就会进一步降低锂空气电池的能量效率。最近，汪锐博士等[139]在研究锂离子电池电极材料的过程中发现，Li_2MnO_3 和 NiO 的存在能够催化 Li_2CO_3 的可逆分解，并且能够大大降低 Li_2CO_3 的分解电位。

基于上述结果，刘亚利等[140]研究了可充放电的 Li/CO_2 ∶ O_2（2 ∶ 1）电池和 Li/CO_2 电池，并使用 XRD、FTIR、Raman、SEM 和 EELS 等手段表征了放电产物的种类和形貌。这些初步的研究结果说明，即使产物是 Li_2CO_3，也能够在合适的条件下分解。

1.4.2　Li/H_2O 电池

在 Li/H_2O 电池中，负极为锂片，正极为镍片或惰性金属，电解液为碱性水溶液。工作过程中，金属 Li 和水之间反应生成 LiOH 和 H_2[141]。金属 Li 在水溶液中的理论比能量高达 8450 W·h/kg[142]，比非水电解质的锂一次电池高很多。特别是金属 Li 在碱性溶液中有很高的溶解速度，可以制造用于水下的高效率电池体系，用于如鱼雷等[143]。锂水电池的研究主要集中在有效地控制金属 Li 的寄生腐蚀和解决电池的安全性问题[144]。

可充放的 Li/H_2O 电池目前研究还较少。Kim 等[145]借助水系锂空电池的思路和研究经验，设计了以金属 Li 作负极，$Li_{1+x+y}Ti_{2-x}Al_xP_{3-y}Si_yO_{12}$ 作固态隔膜，以溶解在溶液中的氧气和水作为正极材料，$Sr_{0.95}Ce_{0.05}CoO_{3-\delta}$-Cu(SCCO-Cu)的纳米复合物作催化剂的 Li/H_2O 电池，总反应 $Li+1/2H_2O+1/4O_2 \longrightarrow LiOH$。这种溶解部分氧气的 Li/H_2O 电池放电容量可达到 1250 mA·h/g，以 SCCO-Cu 作催化剂时充放电极化为 0.60 V，循环 25 周略有衰减。如果以 Pt/C 作为催化剂，那么极化可以减小至 0.49 V。

2　锂硫电池

2.1　锂硫电池基本工作原理

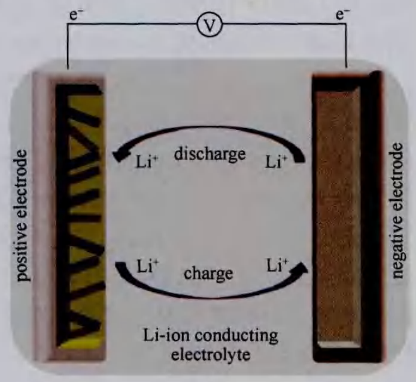
锂硫电池是另一种可充放电的金属锂电池，以 S 为正极、金属 Li 为负极。放电时负极 Li 失去电子变为 Li^+，Li^+迁移至正极与 S 单质及电子反应生成硫化物。锂硫电池的理论放电电压为 2.287 V，如果按照所有单质 S 均完全反应生成 Li_2S 计算硫理论比容量为 1675 mA·h/g，此外以锂理论比容量为 3860 mA·h/g 计算所得锂硫电池体系的理论能量密度为 2600 W·h/kg。锂硫电池充放电过程如下式所示

正极：　$16Li-16e^- \longrightarrow 16Li^+$　（3）

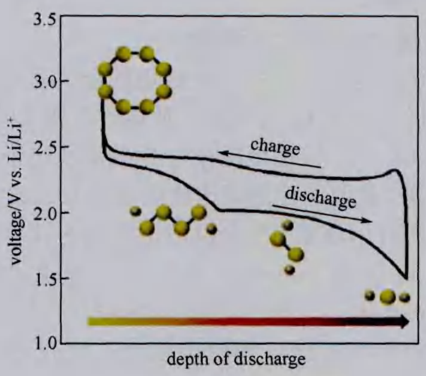
负极：　$S_8+16e^- \longrightarrow 8S^{2-}$；$8S^{2-}+16Li^+ \longrightarrow 8Li_2S$　（4）

硫电极的充电和放电反应过程比较复杂，存在一系列可逆的多硫离子中间产物，其电池结构示意图和典型的充放电曲线如图 11 所示。硫电极的放电过程主要包括两个步骤，分别对应两个放电平台。首先是 2.4~2.1 V 的放电平台，对应着 S_8 的环状结构变为 S_n^{2-}（4≤n≤8）离子的链状结构，并与 Li^+ 结合生成 Li_2S_n；第二个是 2.1~1.8 V 较长的放电平台，对应 S_n^{2-}离子的链状结构变为 S^{2-}与 Li^+结合生成 Li_2S，该平台是锂硫电池的主要放电区域。反之充电时硫电极中 Li_2S 按此逆过程逐步被氧化为 S_8 并释放出 Li^+，Li^+回到负极被还原成金属 Li。

20 世纪 60 年代，Herbert 等[146]首先申请专利提出了 S 作正极的想法，由于 S 自身是电子、离子的绝缘体，因此早期的研究为了提高 S 的反应活性采用了高温锂硫电池体系[147]和有机溶剂溶解硫[148]的方法，但都由于腐蚀性、高温下严重的自放电等原因而存在较为严重的问题，如今锂硫电池的研究重点集中在室温锂硫电池体系。



（a）



（b）

图 11 锂硫电池工作示意图及典型的充放电曲线[149]

Fig.11 Schematic operation and charge-discharge curve for Li-S battery[149]

2.2 锂硫电池存在的基本问题

锂硫电池同样会存在着负极金属 Li 的稳定性问题，此外锂硫电池也存在其它的问题。一是由于充放电的产物 S 与 Li_2S 都是绝缘体，很难作为正极材料单独使用，因此借鉴锂离子电池的处理方法在电极制备过程中添加大量的导电添加剂炭黑或者复合另一种高电导率的材料；二是多硫离子的溶解问题与多硫离子穿梭效应，由于在充放电过程中存在着不同价态的硫离子，放电初期和充电末期产生的长链 Li_2S_n 易溶解于电解液，从而造成较大的可逆容量损失，电池的循环性受到影响。尤其是充电末期多硫离子 S_x^{2-}（x≥4）溶解于电解液后很容易扩散至金属 Li 负极一端并与金属 Li 发生还原反应而形成低价态的 S_y^{2-}(4≤y≤x)，产物随后又会扩散至正极表面并再度氧化成为 S_x^{2-}（x≥4），如此反复地在正负极之间穿梭，形成了多硫离子的穿梭效应。穿梭效应使得锂硫电池充电平台延长，电池出现过充电现象，因此很多报道中锂硫电池的充电容量高于放电容量，库仑效率高于 100%[150-155]。

采用固态电解质可以解决金属 Li 的安全性以及多硫离子的溶解性问题，可以彻底避免因溶解带来的副反应导致的电池性能恶化。如 Scrosati 小组采用了纳米复合聚合物电解质NCPE作为锂硫电池的电解液，在 90 ℃工作温度下使得可逆容量接近理论值。

此外，其它的一些方法也被用来抑制多硫离子穿梭效应，使用多孔结构的碳载体，让多硫离子尽可能限制在纳米结构的孔洞中，从而能起到一定效果的抑制作用；在电解液中加入 $LiNO_3$[156-159]或 LiBOB[160]等添加剂，该添加剂能够在锂片表面形成一层致密且稳定的 SEI 膜，从而有效阻挡溶解于电解液中的多硫离子进一步与锂片反应，其中 $LiNO_3$ 作为电解液添加剂对提高锂硫电池库仑效率效果尤为明显，目前被锂硫电池研究人员广泛使用；将一些对多硫离子具有较强吸附作用的吸附剂添加在硫电极中，降低多硫离子在电解液中的溶解，常用的吸附剂包括纳米级粉体材料 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$[161-162]和 Al_2O_3[163]等金属氧化物，还有介孔结构的 SiO_2[164]，但是这种方式能够改善的程度有限，尤其在低倍率下多硫离子的穿梭效应依然存在。Manthiram 等[165-167]提出了在锂硫电池中间添加一个中间阻挡层，用于抑制多硫离子的扩散，避免与金属 Li 发生还原反应。中间阻挡层如果选择使用多硫离子难以通过的隔膜，势必会有效阻挡多硫离子的穿梭效应，实验

中也取得了明显的效果。但是从能量密度的角度上说，添加一个中间层势必会降低锂硫电池的实际能量密度。

胡勇胜等[168]提出了一种新型的双功能电解液 SIS（solvent in salt），在锂硫电池的使用中同时解决了多硫离子溶解性和金属 Li 负极稳定性两大问题。这种 SIS 电解液，通过大幅度提高锂盐浓度，采用传统醚类体系为溶剂。由于将大量自由溶剂分子与锂盐络合，从而可以有效地抑制多硫离子在电解液中的溶解，避免了充放电过程中多硫离子在正负极之间反复穿梭，防止了电池过度充电现象。而对于金属 Li 表面，由于 SIS 电解液具有高的阴阳离子浓度、高的 Li^+迁移数和高的黏度，高 Li^+浓度有利于金属 Li 负极的均匀物质交换，高的阴离子浓度可以防止金属 Li 表面由于阴离子耗尽所产生的空间电荷层，减小了非均匀沉积电场，此外高的黏度一定程度上阻碍了枝晶的生长，因此 SIS 电解液有效稳定了金属 Li 负极的表面。

锂硫电池需要解决的核心问题是金属 Li 保护、功能电解液、高负载硫正极技术。目前均取得了一定的进展。锂硫电池的发展目标是 500~600 W·h/kg，循环 500~1000 次。实现这一目标，将有利于纯电动汽车、大规模储能等重要领域的技术发展，可显著降低电池成本，目前的研发水平离这一目标还有相当的距离。

3 结　语

本文重点介绍了可充放锂空气电池的工作原理、结构组成和所面临的挑战以及两种广义上的锂空气电池：Li/CO_2 电池和 Li/H_2O 电池。此外，文章的最后对锂硫电池进行了简要的论述。这两类电池是目前最为看好的高能量密度锂电池。高能量密度电池的开发将会导致储能成本的显著下降。

锂空气电池未来的发展需要重点解决以下问题：

（1）锂空气电池反应路径的定量描述以及与电流密度的关系；

（2）开发抗氧化性强的电解质体系和正极材料；

（3）理解催化剂的作用机理并开发低价有效的催化剂；

（4）设计新型的、有利于反应物输运的多孔空气正极；

（5）发展稳定的金属 Li 或者 Li 合金负极材料；

（6）研究具有高 O_2 透过率的疏水透气薄膜或者解决空气中其它气体的影响问题。

锂硫电池的发展需要重点解决金属 Li 保护、功能电解液、高负载硫正极技术。

在解决了关键的科学问题之后，还面临着工程制造问题，这些问题的解决任重而道远，但意义重大，值得更多的研究工作者付出长期不懈的努力。

参　考　文　献

[1] Barber W A，Feldman A M，Fraioli A V. Composite paper electrode for a voltaic cell：US，3551205A[P/OL]. 1970-12-29. http://www.google.com/patents/US3551205.

[2] Moser J R，Schneider A A. Primary cells and iodine containing cathodes therefor：US，3674562A[P/OL]. 1972-07-04. http://www.google.com/patents/US3674562.

[3] Weast R. The Redox Potentials Against the Standard Hydrogen Electrode (SHE) for Various Reactions, Usually Called "Electrochemical Series"//Handbook of Chemistry and Physics [M]. 51st ed. Boca Raton：CRC Press Inc.，1970.

[4] Rauh R D，Brummer S B. Effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate[J]. *Electrochimica Acta*，1977，22（1）：75-83.

[5] Newman G H，Francis R W，Gaines L H，*et al.* Hazard investigations of $LiClO_4$-dioxolane electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，1980，127（9）：2025-2027.

[6] Nishi Y，Azuma H，Omaru A. Non aqueous electrolyte cell：US，4959281A[P/OL]. 1990-09-25. http://www.google.com/patents/US4959281.

[7] Girishkumar G，Mccloskey B，Luntz A C，*et al.* Lithium-air battery：Promise and challenges[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*，2010，1（14）：2193-2203.

[8] Abraham K M，Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，1996，143（1）：1-5.

[9] Read J. Ether-based electrolytes for the lithium/oxygen organic electrolyte battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2006，153（1）：A96-A100.

[10] Ogasawara T，Debart A，Holzapfel M，*et al.* Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*，2006，128（4）：1390-1393.

[11] Visco S J，Katz B D，Nimon Y S，*et al.* Prevents the active metal from deleterious reaction with the environment on the other (cathode) side of the impervious layer, which may include aqueous or non-aqueous liquid electrolytes (catholytes) and/or a variety

electrochemically active materials, including liquid, solid and gaseous oxidizers：US，2005175894-A1[P/OL]. 2005-08-11. http://www.google.com/patents/US20050175894.

[12] Kowalczk I，Read J，Salomon M. Li-air batteries：A classic example of limitations owing to solubilities[J]. *Pure and Applied Chemistry*，2007，79（5）：851-860.

[13] Kumar B，Kumar J，Leese R，*et al.* A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2010，157（1）：A50-A54.

[14] Wang Y，Zhou H. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O_2 from air for delivering energy[J]. *Journal of Power Sources*，2010，195（1）：358-361.

[15] Peng Z，Freunberger S A，Hardwick L J，*et al.* Oxygen reactions in a non-aqueous Li^+ electrolyte[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*，2011，50（28）：6351-6355.

[16] McCloskey B D，Scheffler R，Speidel A，*et al.* On the mechanism of nonaqueous LiO_2 electrochemistry on C and its kinetic overpotentials：Some implications for Li-air batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*，2012，116（45）：23897-23905.

[17] Laoire C O，Mukerjee S，Plichta E J，*et al.* Rechargeable lithium/TEGDME-$LiPF_6$/O_2 battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2011，158（3）：A302-A308.

[18] Lu Y C，Gallant B M，Kwabi D G，*et al.* Lithium-oxygen batteries：Bridging mechanistic understanding and battery performance[J]. *Energy & Environmental Science*，2013，6（3）：750-768.

[19] Bruce P G，Freunberger S A，Hardwick L J，*et al.* LiO_2 and LiS batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*，2012，11（1）：19-29.

[20] Zu C X，Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries[J]. *Energy & Environmental Science*，2011，4（8）：2614-2624.

[21] Peng Jiayue（彭佳悦），Zu Chenxi（祖晨曦），Li Hong（李泓）. Fundamental scientific aspects of lithium batteries（Ⅰ）—Thermodynamic calculations of theoretical energy densities of chemical energy storage systems[J]. *Energy Storage Science and Technology*（储能科学与技术），2013，2（1）：55-62.

[22] Guo Xiangxin（郭向欣），Huang Shiting（黄诗婷），Zhao Ning（赵宁），Cui Zhonghui（崔忠慧），Fan Wugang（范武刚），Li Chilin（李驰麟），Li Hong（李泓）. Rapid development and critical issues of secondary lithium-air batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials*（无机材料学报），2014，29（2）：113-123.

[23] Lu J，Li L，Park J B，*et al.* Aprotic and aqueous LiO_2 batteries[J]. *Chemical Reviews*，2014，114（11）：5611-5640.

[24] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Chem. Rev.*，2004，104（10）：4303-4317.

[25] Aurbach D，Gofer Y，Langzam J. The correlation between surface-chemistry, surface-morphology, and cycling efficiency of lithium electrodes in a few polar aprotic systems[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，1989，136（11）：3198-3205.

[26] Aurbach D，Daroux M，Faguy P，*et al.* The electrochemistry of noble-metal electrodes in aprotic organic-solvents containing lithium-salts[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*，1991，297（1）：225-244.

[27] Mizuno F，Nakanishi S，Kotani Y，*et al.* Rechargeable Li-air batteries with carbonate-based liquid electrolytes[J]. *Electrochemistry*，2010，78（5）：403-405.

[28] Zhang Z，Lu J，Assary R S，*et al.* Increased stability toward oxygen reduction products for lithium-air batteries with oligoether-functionalized silane electrolytes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*，2011，115（51）：25535-25542.

[29] Xu W，Xu K，Viswanathan V V，*et al.* Reaction mechanisms for the limited reversibility of LiO_2 chemistry in organic carbonate electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*，2011，196（22）：9631-9639.

[30] Xu W，Viswanathan V V，Wang D，*et al.* Investigation on the charging process of Li_2O_2-based air electrodes in LiO_2 batteries with organic carbonate electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*，2011，196（8）：3894-3899.

[31] McCloskey B D，Bethune D S，Shelby R M，*et al.* Solvents' critical role in nonaqueous lithium–oxygen battery electrochemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*，2011，2（10）：1161-1166.

[32] Freunberger S A，Chen Y，Peng Z，*et al.* Reactions in the rechargeable LiO_2 battery with alkyl carbonate electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*，2011，133（20）：8040-8047.

[33] Bryantsev V S，Giordani V，Walker W，*et al.* Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries：Nucleophilic substitution by the superoxide anion radical（$O2\ \bullet^-$)[J]. *Journal of Physical Chemistry A*，2011，115（44）：12399-12409.

[34] Bryantsev V S，Blanco M. Computational study of the mechanisms of superoxide-induced decomposition of organic carbonate-based electrolytes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*，2011，2（5）：379-383.

[35] Peng Z，Freunberger S A，Hardwick L J，*et al.* Oxygen reactions in a non-aqueous Li^+ electrolyte[J]. *Angewandte Chemie International Edition*，2011，50（28）：6351-6355.

[36] Xu D，Wang Z L，Xu J J，*et al.* Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable LiO_2 batteries[J]. *Chemical Communications*，2012，48（55）：6948-6950.

[37] Lu Y C，Kwabi D G，Yao K P C，*et al.* The discharge rate capability of rechargeable LiO_2 batteries[J]. *Energy & Environmental Science*，2011，4（8）：2999-3007.

[38] Xu W，Hu J，Engelhard M H，*et al.* The stability of organic solvents and carbon electrode in nonaqueous LiO_2 batteries[J]. *Journal of Power Sources*，2012，215：240-247.

[39] Assary R S，Curtiss L A，Redfern P C，*et al.* Computational studies of polysiloxanes：Oxidation potentials and decomposition reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*，2011，115（24）：12216-12223.

[40] Assary R S，Lau K C，Amine K，*et al.* Interactions of dimethoxy ethane with Li_2O_2 clusters and likely decomposition mechanisms for LiO_2 batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*，2013，117（16）：8041-8049.

[41] Bryantsev V S，Faglioni F. Predicting autoxidation stability of ether- and amide-based electrolyte solvents for Li-air batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*，2012，116（26）：7128-7138.

[42] Hsu C W，Chen P，Ting J M. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO_2 mesoporous beads having C and/or N doping for use in high efficiency all-plastic flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2013，160（3）：H160-H165.

[43] Mccloskey B D，Scheffler R，Speidel A，*et al.* On the efficacy of electrocatalysis in nonaqueous LiO_2 batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*，2011，133（45）：18038-18041.

[44] McCloskey B D，Bethune D S，Shelby R M，*et al.* Limitations in rechargeability of LiO_2 batteries and possible origins[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*，2012，3（20）：3043-3047.

[45] Xu W，Xiao J，Zhang J，*et al.* Optimization of nonaqueous electrolytes for primary lithium/air batteries operated in ambient environment[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2009，156（10）：A773-A779.

[46] Black R，Oh S H，Lee J H，*et al.* Screening for superoxide reactivity in LiO_2 batteries：Effect on Li_2O_2/LiOH crystallization[J]. *Journal of the American Chemical Society*，2012，134（6）：2902-2905.

[47] Jung H G，Hassoun J，Park J B，*et al.* An improved high-performance lithium-air battery[J]. *Nature Chemistry*，2012，4（7）：579-585.

[48] Shui J L，Okasinski J S，Kenesei P，*et al.* Reversibility of anodic lithium in rechargeable lithium-oxygen batteries[J]. *Nature Communications*，2013，4：2255.

[49] Zhang L，Zhang S，Zhang K，*et al.* Mesoporous $NiCo_2O_4$ nanoflakes as electrocatalysts for rechargeable LiO_2 batteries[J]. *Chemical Communications*，2013，49（34）：3540-3542.

[50] Xu J J，Xu D，Wang Z L，*et al.* Synthesis of perovskite-based porous $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*，2013，52（14）：3887-3890.

[51] Lei Y，Lu J，Luo X，*et al.* Synthesis of porous carbon supported palladium nanoparticle catalysts by atomic layer deposition：Application for rechargeable LiO_2 battery[J]. *Nano Letters*，2013，13（9）：4182-4189.

[52] Freunberger S A，Chen Y，Drewett N E，*et al.* The lithium-oxygen battery with ether-based electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*，2011，50（37）：8609-8613.

[53] Jung H G，Kim H S，Park J B，*et al.* A transmission electron microscopy study of the electrochemical process of lithium-oxygen cells[J]. *Nano Letters*，2012，12（8）：4333-4335.

[54] Laoire C O，Mukerjee S，Abraham K M，*et al.* Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*，2010，114（19）：9178-9186.

[55] Lopez N，Graham D J，Mcguire R，*et al.* Reversible reduction of oxygen to peroxide facilitated by molecular recognition[J]. *Science*，2012，335（6067）：450-453.

[56] Sun B，Zhang J，Munroe P，*et al.* Hierarchical $NiCo_2O_4$ nanorods as an efficient cathode catalyst for rechargeable non-aqueous LiO_2 batteries[J]. *Electrochemistry Communications*，2013，31：88-91.

[57] Trahan M J，Mukerjee S，Plichta E J，*et al.* Studies of Li-air cells utilizing dimethyl sulfoxide-based electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2013，160（2）：A259-A267.

[58] Chen Y，Freunberger S A，Peng Z，*et al.* LiO_2 battery with a dimethylformamide electrolyte[J]. *Journal of the American Chemical Society*，2012，134（18）：7952-7957.

[59] Walker W，Giordani V，Uddin J，*et al.* A rechargeable LiO_2 battery using a lithium nitrate/*N,N*-dimethylacetamide electrolyte[J]. *Journal of the American Chemical Society*，2013，135（6）：2076-2079.

[60] Allen C J，Mukerjee S，Plichta E J，*et al.* Oxygen electrode rechargeability in an ionic liquid for the Li-air battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*，2011，2（19）：2420-2424.

[61] Peng Z，Freunberger S A，Chen Y，*et al.* A reversible and higher-rate LiO_2 battery[J]. *Science*，2012，337（6094）：563-566.

[62] Cecchetto L，Salomon M，Scrosati B，*et al.* Study of a Li-air battery

having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213: 233-238.

[63] Xie B, Lee H S, Li H, *et al.* New electrolytes using Li_2O or Li_2O_2 oxides and tris (pentafluorophenyl) borane as boron based anion receptor for lithium batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (8): 1195-1197.

[64] Zheng D, Lee H S, Yang X Q, *et al.* Electrochemical oxidation of solid Li_2O_2 in non-aqueous electrolyte using peroxide complexing additives for lithium-air batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 28: 17-19.

[65] Xu W, Xiao J, Wang D, *et al.* Effects of nonaqueous electrolytes on the performance of lithium/air batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 (2): A219-A224.

[66] Chen Y, Freunberger S A, Peng Z, *et al.* Charging a LiO_2 battery using a redox mediator[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5 (6): 489-494.

[67] Lim H D, Song H, Kim J, *et al.* Superior rechargeability and efficiency of lithium-oxygen batteries: Hierarchical air electrode architecture combined with a soluble catalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53 (15): 3926-3931.

[68] Xiao J, Mei D, Li X, *et al.* Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode[J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (11): 5071-5078.

[69] Zhang S S, Foster D, Read J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O_2 battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (4): 1235-1240.

[70] Xiao J, Wang D, Xu W, *et al.* Optimization of air electrode for Li/air batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 (4): A487-A492.

[71] Yang X H, He P, Xia Y Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (6): 1127-1130.

[72] Kuboki T, Okuyama T, Ohsaki T, *et al.* Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146 (1-2): 766-769.

[73] Qin Y, Lu J, Du P, *et al.* In situ fabrication of porous-carbon-supported α-MnO_2 nanorods at room temperature: Application for rechargeable LiO_2 batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (2): 519-531.

[74] Zhang J G, Wang D, Xu W, *et al.* Ambient operation of Li/air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (13): 4332-4337.

[75] Mitchell R R, Gallant B M, Thompson C V, *et al.* All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable LiO_2 batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 (8): 2952-2958.

[76] Mitchell R R, Gallant B M, Shao-Horn Y, *et al.* Mechanisms of morphological evolution of Li_2O_2 particles during electrochemical growth[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (7): 1060-1064.

[77] Gallant B M, Mitchell R R, Kwabi D G, *et al.* Chemical and morphological changes of Li/O_2 battery electrodes upon cycling[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (39): 20800-20805.

[78] Yoo E, Zhou H. Li-air rechargeable battery based on metal-free graphene nanosheet catalysts[J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (4): 3020-3026.

[79] Zheng H, Xiao D, Li X, *et al.* New insight in understanding oxygen reduction and evolution in solid-state lithium-oxygen batteries using an in situ environmental scanning electron microscope[J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (8): 4245-4249.

[80] Zhong L, Mitchell R R, Liu Y, *et al.* In situ transmission electron microscopy observations of electrochemical oxidation of Li_2O_2[J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (5): 2209-2214.

[81] Wang Z L, Xu D, Xu J J, *et al.* Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li/O_2 batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (17): 3699-3705.

[82] Gallant B M, Kwabi D G, Mitchell R R, *et al.* Influence of Li_2O_2 morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li/O_2 batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (8): 2518-2528.

[83] Ottakam T M, Freunberger S A, Peng Z, *et al.* The carbon electrode in nonaqueous Li/O_2 cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (1): 494-500.

[84] Ottakam T M, Freunberger S A, Peng Z, *et al.* A stable cathode for the aprotic LiO_2 battery[J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12 (11): 1050-1056.

[85] Dong S, Chen X, Wang S, *et al.* 1D coaxial platinum/titanium nitride nanotube arrays with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction: Towards Li–air batteries[J]. *Chem. Sus. Chem.*, 2012, 5 (9): 1712-1715.

[86] Li F, Tang D M, Chen Y, *et al.* Ru/ITO: A carbon-free cathode for nonaqueous LiO_2 battery[J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (10): 4702-4707.

[87] Jian Z, Liu P, Li F, *et al.* Core-shell-structured CNT@RuO_2 composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable LiO_2 batteries[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2014, 53 (2): 442-426.

[88] Kichambare P, Kumar J, Rodrigues S, *et al.* Electrochemical

performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (6): 3310-3316.

[89] Kichambare P, Rodrigues S, Kumar J. Mesoporous nitrogen-doped carbon-glass ceramic cathodes for solid-state lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4 (1): 49-52.

[90] Cheng F, Liang J, Tao Z, *et al.* Functional materials for rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (15): 1695-1715.

[91] Cheng F, Chen J. Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41 (6): 2172-2192.

[92] Debart A, Bao J, Armstrong G, *et al.* An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 (2): 1177-1182.

[93] Debart A, Paterson A J, Bao J, *et al.* α-MnO_2 nanowires: A catalyst for the O_2 electrode in rechargeable lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2008, 47 (24): 4521-4524.

[94] Giordani V, Freunberger S A, Bruce P G, *et al.* H_2O_2 decomposition reaction as selecting tool for catalysts in LiO_2 cells[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010, 13(12): A180-A183.

[95] Miyazaki K, Kawakita K I, Abe T, *et al.* Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (6): 1913-1917.

[96] Yuasa M, Nishida M, Kida T, *et al.* Bi-functional oxygen electrodes using $LaMnO_3$/$LaNiO_3$ for rechargeable metal-air batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(5): A605-A610.

[97] Fu Z, Lin X, Huang T, *et al.* Nano-sized $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ as oxygen reduction catalyst in nonaqueous Li/O_2 batteries[J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, 16 (4): 1447-1452.

[98] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, *et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3 (7): 546-550.

[99] Chen Z, Higgins D, Yu A, *et al.* A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 (9): 3167-3192.

[100] Li F, Ohnishi R, Yamada Y, *et al.* Carbon supported TiN nanoparticles: An efficient bifunctional catalyst for non-aqueous Li/O_2 batteries[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49 (12): 1175-1177.

[101] Kitaura H, Zhou H. Electrochemical performance of solid-state lithium-air batteries using carbon nanotube catalyst in the air electrode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 (7): 889-894.

[102] Shui J L, Karan N K, Balasubramanian M, *et al.* Fe/N/C composite in LiO_2 battery: Studies of catalytic structure and activity toward oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (40): 16654-16661.

[103] Lu Y C, Gasteiger H A, Parent M C, *et al.* The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li-oxygen batteries[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010, 13 (6): A69-A72.

[104] Lu Y C, Xu Z, Gasteiger H A, *et al.* Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (35): 12170-12171.

[105] Li F, Chen Y, Zhou H, *et al.* Performance-improved LiO_2 battery with Ru nanoparticles supported on binder-free multiwalled carbon nanotube paper as cathode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 1648-1652.

[106] Xu J J, Wang Z L, Xu D, *et al.* Tailoring deposition and morphology of discharge products towards high-rate and long-life lithium-oxygen batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 24-38.

[107] Ren X, Zhang S S, Tran D T, *et al.* Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (27): 10118-10125.

[108] Mccloskey B D, Scheffler R, Speidel A, *et al.* On the efficacy of electrocatalysis in nonaqueous Li/O_2 batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (45): 18038-18041.

[109] Imanishi N, Hasegawa S, Zhang T, *et al.* Lithium anode for lithium-air secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185 (2): 1392-1397.

[110] Hassoun J, Jung H G, Lee D J, *et al.* A metal-free, lithium-ion oxygen battery: A step forward to safety in lithium-air batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12 (11): 5775-5779.

[111] Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89 (2): 206-218.

[112] Cohen Y S, Cohen Y, Aurbach D. Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using in situ atomic force microscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (51): 12282-12291.

[113] Choi N S, Lee Y M, Cho K Y, *et al.* Protective layer with oligo (ethylene glycol) borate anion receptor for lithium metal electrode stabilization[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6 (12):

1238-1242.

[114] Singh M, Gur I, Eitouni H B, *et al.* Solid Electrolyte material manufacturable by polymer processing methods : US , 20090075176A1[P/OL]. 2009-03-19. http://www.google.com/patents/US20090075176.

[115] Visco S J, Katz B D, Nimon Y S, *et al.* Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture: CN, 100568613C[P/OL]. 2009-12-09. http://www.google.com/patents/CN100568613C?cl=en.

[116] Zhang D, Li R, Huang T, *et al.* Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (4): 1202-1206.

[117] Baker R W. Future directions of membrane gas separation technology[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (6): 1393-1411.

[118] Zhang J, Xu W, Liu W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (21): 7438-7444.

[119] Zhang J, Xu W, Li X, *et al.* Air dehydration membranes for nonaqueous lithium-air batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 (8): A940-A946.

[120] Crowther O, Keeny D, Moureau D M, *et al.* Electrolyte optimization for the primary lithium metal air battery using an oxygen selective membrane[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 347-351.

[121] Fu Z, Wei Z, Lin X, *et al.* Polyaniline membranes as waterproof barriers for lithium air batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 195-199.

[122] Lau K C, Curtiss L A, Greeley J. Density functional investigation of the thermodynamic stability of lithium oxide bulk crystalline structures as a function of oxygen pressure[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (47): 23625-23633.

[123] Radin M D, Rodriguez J F, Tian F, *et al.* Lithium peroxide surfaces are metallic, while lithium oxide surfaces are not[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 134 (2): 1093-1103.

[124] Gerbig O, Merkle R, Maier J. Electron and ion transport in Li_2O_2[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (22): 3129-3133.

[125] Garcia-Lastra J M, Bass J D, Thygesen K S. Communication: Strong excitonic and vibronic effects determine the optical properties of Li_2O_2[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135 (12): 121101.

[126] Chen J, Hummelsh J J S, Thygesen K S, *et al.* The role of transition metal interfaces on the electronic transport in lithium-air batteries[J]. *Catalysis Today*, 2011, 165 (1): 2-9.

[127] Ong S P, Mo Y, Ceder G. Low hole polaron migration barrier in lithium peroxide[J]. *Physical Review B*, 2012, 85 (8): 81105.

[128] Hummelsh J J S, Blomqvist J, Datta S, *et al.* Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132 (7): 71101.

[129] Lau K C, Assary R S, Redfern P, *et al.* Electronic structure of lithium peroxide clusters and relevance to lithium–air batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(45): 23890-23896.

[130] Lu J, Jung H J, Lau K C, *et al.* Magnetism in lithium-oxygen discharge product[J]. *Chem. Sus. Chem.*, 2013, 6 (7): 1196-1202.

[131] Yang J, Zhai D, Wang H H, *et al.* Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li/O_2 battery[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (11): 3764-3771.

[132] Aetukurin B, McCloskey B D, Garc A J M, *et al.* On the origin and implications of Li_2O_2 toroid formation in nonaqueous LiO_2 batteries[EB/OL]. 2014-07-12. http://arxiv.org/abs/1406.3335.

[133] Zhang T, Zhou H. A reversible long-life lithium-air battery in ambient air[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1817.

[134] Zhang T, Zhou H. From LiO_2 to Li-air batteries: Carbon nanotubes/ionic liquid gels with a tricontinuous passage of electrons, ions, and oxygen[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51 (44): 11062-11067.

[135] Takechi K, Shiga T, Asaoka T. A LiO_2/CO_2 battery[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (12): 3463-3465.

[136] Gowda S R, Brunet A, Wallraff G M, *et al.* Implications of CO_2 contamination in rechargeable nonaqueous LiO_2 batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (2): 276-279.

[137] McCloskey B D, Speidel A, Scheffler R, *et al.* Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous LiO_2 batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3 (8): 997-1001.

[138] McCloskey B D, Bethune D S, Shelby R M, *et al.* Solvents' critical role in nonaqueous lithium-oxygen battery electrochemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2 (10): 1161-1166.

[139] Wang R, Yu X, Bai J, *et al.* Electrochemical decomposition of Li_2CO_3 in NiO-Li_2CO_3 nanocomposite thin film and powder electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 113-118.

[140] Liu Y, Wang R, Lyu Y, *et al.* Rechargeable Li/CO_2-O_2 (2∶1) battery and Li/CO_2 battery[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7 (2): 677-681.

[141] Pensado-Rodriguez O, Urquidi-Macdonald M, Macdonald D D. Electrochemical behavior of lithium in alkaline aqueous electrolytes - I. Thermodynamics[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (4): 1318-1325.

[142] Urquidi-Macdonald M，Macdonald D D，Pensado O，*et al.* The electrochemical behavior of lithium in alkaline aqueous electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*，2001，47（5）：833-840.

[143] Kemp D D L E L，Momye W R，*et al.* Proceeding of the 11th IECECC[C]//Lake Tahoe，1976.

[144] Ding Fei（丁飞），Zhang Jing（张晶），Yang Kai（杨凯），*et al.* Study on lithium electrode corrosion in KOH aqueous electrolytes (I)[J]. *Chin. J. Power Sources*（电源技术），2008，32（2）：91-94.

[145] Kim J K，Yang W，Salim J，*et al.* Li-water battery with oxygen dissolved in water as a cathode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2013，161（3）：A285-A289.

[146] Danuta H，Juliusz U. Electric dry cells and storage batteries：US，3043896A[P/OL]. 1962-07-10. http://www.google.com/patents/US3043896.

[147] Yao N P，HeredY L A，Saunders R C. Secondary lithium-sulfur battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，1970，117（8）：8.

[148] Rauh R D，Abraham K M，Pearson G F，*et al.* Lithium-dissolved sulfur battery with an organic electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，1979，126（4）：523-527.

[149] Evers S，Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. *Accounts of Chemical Research*，2013，46（5）：1135-1143.

[150] Xiong S，Xie K，Diao Y，*et al.* Oxidation process of polysulfides in charge process for lithium-sulfur batteries[J]. *Ionics*，2012，18（9）：867-872.

[151] Kolosnitsyn V S，Karaseva E V. Lithium-sulfur batteries：Problems and solutions[J]. *Russ. J. Electrochem.*，2008，44（5）：506-509.

[152] Mikhaylik Y V，Akridge J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2004，151（11）：A1969-A1976.

[153] Kumaresan K，Mikhaylik Y，White R E. A mathematical model for a lithium-sulfur cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2008，155（8）：A576-A582.

[154] Shin E S，Kim K，Oh S H，*et al.* Polysulfide dissolution control：The common ion effect[J]. *Chemical Communications*，2013，49（20）：2004-2006.

[155] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery：Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*，2013，231：153-162.

[156] Aurbach D，Pollak E，Elazari R，*et al.* On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li/S batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2009，156（8）：A694-A702.

[157] Zhang S S. Role of $LiNO_3$ in rechargeable lithium/sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*，2012，70：344-348.

[158] Xiong S，Xie K，Diao Y，*et al.* Properties of surface film on lithium anode with $LiNO_3$ as lithium salt in electrolyte solution for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*，2012，83：78-86.

[159] Liang X，Wen Z，Liu Y，*et al.* Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with $LiNO_3$-modified electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*，2011，196（22）：9839-9843.

[160] Xiong S，Kai X，Hong X，*et al.* Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium-sulfur batteries[J]. *Ionics*，2012，18（3）：249-254.

[161] Song M S，Han S C，Kim H S，*et al.* Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*，2004，151（6）：A791-A795.

[162] Zhang Y，Zhao Y，Yermukhambetova A，*et al.* Ternary sulfur/polyacrylonitrile/$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ composite cathodes for high performance lithium/sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*，2013，1（2）：295-301.

[163] Choi Y J，Jung B S，Lee D J，*et al.* Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al_2O_3 for lithium/sulfur cell[J]. *Physica Scripta*，2007，2007（T129）：62-75.

[164] Ji X，Evers S，Black R，*et al.* Stabilizing lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs[J]. *Nat. Commun.*，2011，2：325.

[165] Su Y S，Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer[J]. *Nat. Commun.*，2012，3：1166.

[166] Zu C，Su Y S，Fu Y，*et al.* Improved lithium-sulfur cells with a treated carbon paper interlayer[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*，2013，15（7）：2291-2297.

[167] Su Y S，Manthiram A. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium-sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer[J]. *Chemical Communications*，2012，48（70）：8817-8819.

[168] Suo L，Hu Y S，Li H，*et al.* A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries[J]. *Nat. Commun.*，2013，4：1481.